

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-104173

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	S
B 4 1 J 2/32			B 4 1 J 3/20	1 0 9 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-197535

(22) 出願日 平成8年(1996)7月26日

(31) 優先権主張番号 60/001450

(32) 優先日 1995年7月26日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(31) 優先権主張番号 620715

(32) 優先日 1996年3月21日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72) 発明者 ミッシェル スチュワート パーバリー

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, メイドストーン ドライブ
299

(72) 発明者 リー ウィリアム タット

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14580,
ウェブスター, コニファー コープ レー
ン 1250

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

(54) 【発明の名称】 単色像の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低照射量でコントラストの高い単色像を得る方法を提供すること。

【解決手段】 (a) 支持体表面に、順に、親水性色素受容層と疎水性色素バリア層とを含む色素アブレーション記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記色素受容層と前記色素バリア層の少なくとも一方の内部に又はそれらの間にある層の内部に前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示す赤外吸収物質が含まれており、よって前記色素バリア層を像様加熱しこれをアブレートする工程、(b) アブレートされた前記色素バリア層の物質を除去する工程、(c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させる工程、及び (d) 前記要素を乾燥して前記アブレーション記録要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 支持体表面に、順に、親水性色素受容層と疎水性色素バリア層とを含む色素アブレーティブ記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記色素受容層と前記色素バリア層の少なくとも一方の内部に又はそれらの間にある層の内部に前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示す赤外吸収物質が含まれており、よって前記色素バリア層を像様加熱しこれをアブレートする工程、

(b) アブレートされた前記色素バリア層の物質を除去する工程、

(c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させる工程、及び

(d) 前記要素を乾燥して前記アブレーティブ記録要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー誘導式色素アブレーティブ画像化用の単色要素を得る方法に、より詳細には、グラフィックアーツ用の光学マスク及びモノクロトランスパレンシーを得るための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、カラービデオカメラから電子的に発生させた画像からプリントを得るための感熱転写装置が開発されている。このようなプリントを得る方法の一つによると、まず電子像をカラーフィルターによって色分解する。次いで、それぞれの色分解画像を電気信号に変換する。その後、これらの信号を操作して、シアン、マゼンタ及びイエローの電気信号を発生させ、これらの信号を感熱プリンターへ伝送する。プリントを得るため、シアン、マゼンタまたはイエローの色素供与体要素を色素受容要素と向い合わせて配置する。次いで、それら二つの要素を感熱プリントヘッドと定盤ローラーとの間に挿入する。ライン型感熱プリントヘッドを使用して、色素供与体シートの裏側から熱をかける。感熱プリントヘッドは数多くの加熱要素を有し、シアン、マゼンタ及びイエローの信号に応じて逐次加熱される。その後、この処理を他の2色について繰り返す。こうして、スクリーンで見た元の画像に対応するカラーハードコピーが得られる。この方法とそれを実施するための装置についての詳細が、米国特許第4,621,271号明細書に記載されている。

【0003】上記の電子信号を使用してプリントを熱的に得る別の方法は、感熱プリントヘッドの代わりにレーザーを使用する方法である。このような方式では、供与体シートは、レーザーの波長において強い吸収を示す物質を含有する。供与体を照射すると、この吸収物質が光エネルギーを熱エネルギーへ転換し、その熱が付近の色素へ伝達され、よってその色素がその蒸発温度にまで加熱されて受容体へ転写される。吸収物質は、色素の下方

にある層中に存在しても、または色素と混合されていても、あるいはその両方であってもよい。元の画像の形状や色を代表する電子信号によってレーザービームを変調して、原物体の色を再構築するために存在させなければならない受容体上の領域においてのみ各色素を加熱して蒸発させる。この方法の詳細については、英国特許出願公開第2,083,726号明細書に記載されている。

【0004】レーザービームの作用によって画像化するアブレーティブ様式の一つでは、画像色素と、赤外吸収物質と、バインダーとを含む色素層組成物が支持体上に塗布されている要素を、その色素側から画像形成させる。レーザーが付与するエネルギーによって、レーザービームが要素に当たったスポットでは画像色素が駆逐され、そしてバインダーは残存する。アブレーティブ画像形成法では、レーザー輻射線が画像化層中に急激な局所変化を生ぜしめ、よってその物質を該層から放出させる。アブレーション画像化法は、完全な物理変化（例、溶融、蒸発又は昇華）ではなく何らかの化学変化（例、結合破壊）によって、画像色素を部分転写ではなくほぼ完全に転写させるという点で、他の物質転写技法とは区別されるものである。透過 D_{min} 濃度は、レーザーによる画像色素除去の完全性を表す測定値として役立つ。この種のアブレーティブ画像化法の例が米国特許第5,429,909号明細書に記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このアブレーティブ印刷法には、未印刷領域において許容できる D_{max} を達成するために比較的厚い色素層を塗布しなければならないこと、そして D_{min} 領域ではこの色素のほとんどすべてをレーザーの熱によって除去しなければならないことといった問題がある。このため比較的高い照射量が必要であり、これに伴い出力の高いレーザープリントヘッドが必要になる。これらの要件は、処理量を低くし、システムコストを高くするものである。こうした問題のない画像化法を提供できれば望ましい。本発明の目的は、コントラストの高い単色像を得るために必要な照射量を低減する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】これら及びその他の目的は、(a) 支持体表面に、順に、親水性色素受容層と疎水性色素バリア層とを含む色素アブレーティブ記録要素をレーザーによって像様照射する際、前記色素受容層と前記色素バリア層の少なくとも一方の内部に又はそれらの間にある層の内部に前記要素を照射するために用いられる前記レーザーの特定波長において吸収を示す赤外吸収物質が含まれており、よって前記色素バリア層を像様加熱しこれをアブレートする工程、(b) アブレートされた前記色素バリア層の物質を除去する工程、(c) 前記像様照射後の要素にインク水溶液を接触させる工程、及び(d) 前記要素を乾燥して前記アブレーティブ記録

要素において単色像を得る工程を含む単色像の形成方法に関する本発明によって達成される。

【0007】本発明の好ましい実施態様では、該赤外吸収物質は色素バリヤ層内部に存在している色素である。本発明の方法では、レーザーによって色素アブレーション記録要素を照射して、その疎水性色素バリヤ層をアブレートし、熔融し、わきへ押しやるか、そうでなくてもレーザー加熱により除去するかして、下部の親水性色素受容層を露出させる。照射後の要素にインク水溶液を接触させると、該色素受容層が、照射を受けた領域において優先的にインク水溶液から画像形成性色素を吸収するため、照射領域と未照射領域との間にコントラスト差が生じる。

【0008】本発明の利点は、低照射量でコントラストの高い単色像を実現し、ネガ型画像システムを得ることができる点にある。ネガ型システムは、別のネガ型画像化材料と併用した場合〔例、印刷板又は接触複製物(contact duplicate)を製造するためのマスクとして使用した場合〕に有利である。この場合にはバックグラウンドは照射される必要がないため、多数の画像のための時間とエネルギーが節約される。

【0009】本発明において用いられる疎水性色素バリヤ層は、画像色素を含有しないので比較的薄くすることができ、従って、その除去にはほとんどエネルギーを要しない。この点については、除去に多大なエネルギーを要する従来のアブレーションフィルムに用いられている厚い色素層と対照的である。例えば、該色素バリヤ層の厚さは約0.01～約5 μm 、好ましくは約0.05～約1 μm であることができる。要素における照射領域と未照射領域の間のコントラストは、レーザー照射量、インク溶液との接触時間、インク溶液の濃度、色素受容層の厚さ及び色素受容層内の色素の拡散特性のような変数によって制御することができる。

【0010】本発明の方法は、印刷回路基板の製造や刊行物作成に用いられるリプログラフィー用マスクを作製するのに特に有用である。これらのマスクは、印刷板のような感光材料の上に配置された後、光源にさらされる。感光材料は、ある特定の波長によってのみ活性化されることが普通である。例えば、感光材料は、紫外線や青光を照射すると架橋又は硬化するが、赤光や緑光には影響されないようなポリマーであることができる。このような感光材料では、照射の際に光を遮蔽するために用いられるマスクは、 D_{max} 領域においては感光材料を活性化するすべての波長を吸収し且つ D_{min} 領域においてはほとんど吸収しないことが必要である。従って、印刷板用としては、マスクのUVの D_{max} が高いことが重要である。そうでなければ、印刷板は、インクを吸収する領域とそうでない領域とを与えるように現像されることができない。

【0011】本発明の方法によりレーザー誘導アブレーション

タイプ像を得るためには、ダイオードレーザーを使用することが好ましい。これは、大きさが小さいこと、コストが低いこと、安定性が良好であること、信頼性が良好であること、頑丈であること、変調し易いことといった実質的な利点があるからである。実用に際しては、アブレーション記録要素に赤外吸収物質、例えば、カーボンブラックのような顔料、米国特許第4,973,572号明細書に記載されているシアニン赤外吸収色素、又は米国特許第4,948,777号、同第4,950,640号、同第4,950,639号、同第4,948,776号、同第4,948,778号、同第4,942,141号、同第4,952,552号、同第5,036,040号及び同第4,912,083号明細書に記載されている他の物質が含まれていなければ、どんなレーザーを使用しても該要素を加熱することはできない。レーザー輻射線は色素バリヤ層中に吸収され、そして内部変換として知られている分子過程によって熱に変換される。上記したように、赤外吸収物質又は赤外吸収色素は、色素バリヤ層、色素受容層又はこれらの間の層の内部に含まれることができる。

【0012】本発明の方法に用いることができるインク水溶液中の色素は、当該技術分野で周知のいずれの水溶性色素であってもよく、例えば、ニグロシンブラック、クリスタルバイオレット、アズレ(azure) c、アズレ a、アシッドレッド103、ベーシックオレンジ21、アクリフラビン、アシッドレッド88、アシッドレッド4、ダイレクトイエロー62、ダイレクトイエロー29、ベーシックブルー16、ラクモイド、リトマス、サフロン(saffron)、ローダミン6gが挙げられる。上記色素はAldrich Chemical社より市販されている。インク水溶液は、該記録要素を色素溶液中に浸漬する方法又は色素をスポンジ、スキージー、ローラー若しくは他のアプリーケーターで適用する方法によって、該要素に適用することができる。

【0013】本発明において用いられる疎水性色素バリヤ層の材料は、例えば、ニトロセルロース、酢酸プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリシアノアクリレート、等であることができる。この層の中には、例えば、発泡剤(例、アジド)、促進剤〔例、4,4'-ジアジドベンゾフェノン及び2,6-ジ(4-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン〕又は米国特許第5,256,506号明細書に記載されている物質、のようなアブレーションエンハンサーを含有させてもよい。

【0014】本発明の方法において用いられる親水性色素受容層は、高分子量ポリマー及び/又は架橋ポリマーのような水不溶性ポリマー、例えば、高分子量及び/又は架橋ゼラチン、キサンタンガム(Kelco-Merck社よりKeltrol T(商標)として市販されて

いる)、ポリ(ビニルアルコール)、ポリエステルイオノマー、ポリグリコール、ポリアクリルアミド、ポリアルキリデンエーテルグリコール、アミン側鎖、ヒドロキシル側鎖又はカルボキシル側鎖を有するポリアクリレート、等である。

【0015】本発明の方法に用いられるアブレーティブ記録要素のための支持体には、寸法安定性がよく且つレーザーの熱に耐えられるものであるならば、いずれの材料でも使用することができる。このような材料として、ポリ(エチレンナフタレート)のようなポリエステル、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、フッ素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン及びポリイミドが挙げられる。支持体の厚さは一般に約5~約200 μ mである。好ましい実施態様では、支持体は透明である。

【0016】

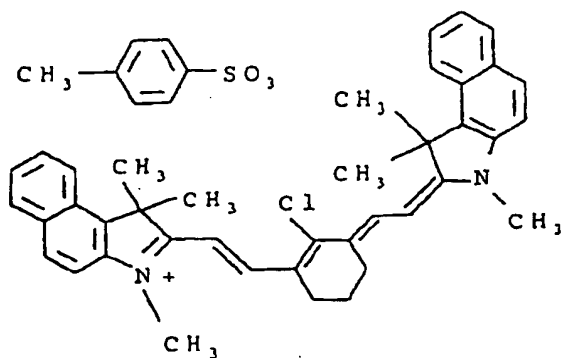
【実施例】以下の実施例により本発明を例示する。

実施例1

以下、言及する物質の化学構造式は下記の通り。

【0017】

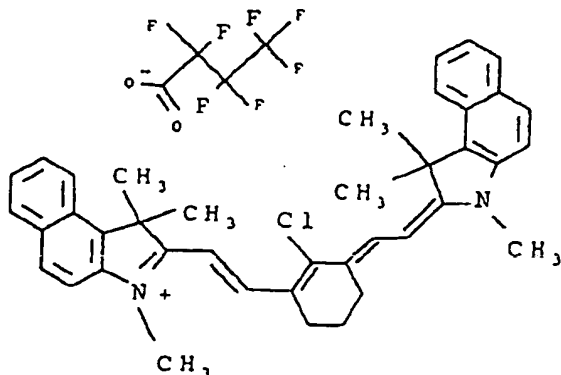
【化1】



赤外吸収色素 IR-1

【0018】

【化2】



赤外吸収色素 IR-2

【0019】色素受容層

Keltrol T (商標)、ゼラチン又はAQ-38 (Eastman Chemical社製のスルホン化ポリエステル)を水に溶解し、その溶液を厚さ100 μ mのポリ(エチレンテレフタレート)支持体上にナイフ塗布し、そして乾燥することにより、1.08g/m²のポリマーを含有する乾燥コーティングを得た。

色素バリア層

下記の溶剤相溶性ポリマーとIR吸収色素をアセトンに溶解し、その溶液を上記色素受容層上にナイフ塗布し、以下のような固形分含量の乾燥層を得た。

実施例1~4: 0.108g/m²のニトロセルロース(NC)と0.054g/m²のIR-1

実施例5~7: 0.0864g/m²の酢酸プロピオン酸セルロース(CAP)【粘度20秒、Eastman Chemical社】と0.0324g/m²のIR-2

【0020】ファイバーが一体式で結合されており、800~830nmの波長範囲のレーザーを出力し、光ファイバー末端部の公称出力が250mWであるスペクトラ・ダイオード・ラプス・レーザー(SDL-2432型)を用いて試料を照射した。トランスレーションステージ上に搭載した倍率0.5のレンズ集成体によって要素の平面上に光ファイバーのへき開面を画像化し、公称スポットサイズ25 μ mを得た。外周53cmのドラムの回転速度を変化させ(表1及び2を参照のこと)、そして画像化電子回路を作動させて表2に記載した照射量を得た。トランスレーションステージを、マイクロステップモーターで親ネジを回すことによりフィルム要素の横方向に進行させて、線の中心間距離を10 μ m(1cm当たり945本又は1インチ当たり2400本の線)とした。要素表面に空気流を吹きつけて、アブレートされた物質を除去した。焦点での全出力の測定値は100mWであった。

【0021】インク現像

以下のように二種類のインク水溶液を調製した。

溶液1: 約1グラムのクリスタルバイオレット(Aldrich社)を500mLの水に溶解させた。

溶液2: 約1グラムのニグロシンブラック(Aldrich社)を500mLの水に溶解させた。

照射後のフィルムをインク水溶液中に約5秒間浸漬し、水でリンスし、そして風乾した。X-Rite 310型デンシトメーターを使用し、各照射量についてステータスA緑濃度を測定した。以下の結果が得られた。

【0022】

【表1】

表 1

試料	色素受容層	色素バリア層	イ ン ク	Dmin	Dmax*
1	Keltrol(商標)	NC+IR-1	クリスタル バイオレット	0.085	0.935
2	Keltrol(商標)	NC+IR-2	クリスタル バイオレット	0.087	1.02
3	Keltrol(商標)	NC+IR-1	ニグロシン ブラック	0.126	0.459
4	Keltrol(商標)	NC+IR-2	ニグロシン ブラック	0.134	0.479
5	ゼラチン	CAP+IR-1	クリスタル バイオレット	0.141	1.849
6	Keltrol(商標)	CAP+IR-1	クリスタル バイオレット	0.078	0.729
7	AQ-38	CAP+IR-1	クリスタル バイオレット	0.067	0.179

【0023】*いずれの試料も300回転/分で実験したが、試料3及び4については600回転/分で実験した。上記の結果は、本発明に従い各種の親水性受容体ポリマー、疎水性オーバーコートポリマー、IR吸収色素及びインク配合物を用いると良好なコントラストが実現できたことを示している。クリスタルバイオレットからは照射領域において濃いバイオレット像が得られ、またニグロシンブラックからは良好な中性の黒色が得られた。

【0024】

【表2】

表 2

ドラム速度 (回転/分)	照射量 (mJ/cm ²)	ステータスA緑 濃度
150	713	1.113
200	534	1.011
300	357	0.935
400	267	0.773
600	178	0.594
---	0	0.085

【0025】上記の結果は、実現される濃度が、300 mJ/cm² よりも高い照射量に対しては比較的鈍感であることを示している。

【0026】

【発明の効果】本発明によると、低照射量でコントラストの高い単色像が実現され、ネガ型画像システムが得られる。